

528337

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 4 月 1 日 (01.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/027916 A1

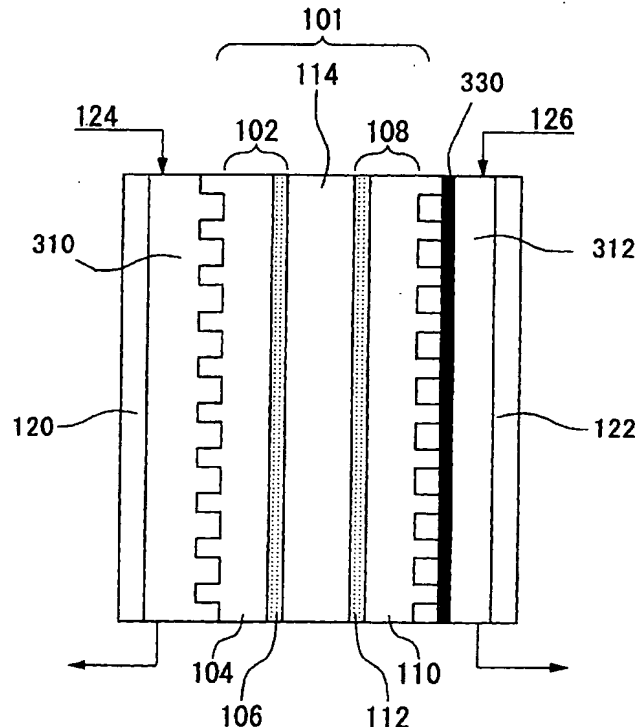
- (51) 国際特許分類: H01M 8/06, 8/10  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011984  
(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 19 日 (19.09.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ: 特願2002-276067 2002 年 9 月 20 日 (20.09.2002) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 Tokyo (JP).  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小畑 毅 (OBATA, Takeshi) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝

- 五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 吉武 務 (YOSHITAKE, Tsutomu) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 久保 佳実 (KUBO, Yoshimi) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).  
(74) 代理人: 丸山 隆夫 (MARUYAMA, Takao); 〒170-0013 東京都豊島区東池袋2-38-23 SAMビル3階 丸山特許事務所内 Tokyo (JP).  
(81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, RO, US.  
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).  
添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: LIQUID FUEL SUPPLY TYPE OF FUEL CELL

(54) 発明の名称: 液体燃料供給型燃料電池



(57) Abstract: A fuel cell (100) which has an electrode-electrolyte joined article (101) composed of a fuel electrode (102), an oxidizing agent electrode (108) and, sandwiched thereby, a solid polymer electrolyte (114), characterized in that a separation film (330) comprising a material exhibiting an oxygen/nitrogen separation factor of more than 1 is provided on the surface of an oxidizing agent electrode side current collector (110) constituting the oxidizing agent electrode (108). The fuel cell is a liquid fuel supply type of fuel cell which has a simple structure and also is capable of supplying satisfactory oxygen to an oxidizing agent electrode.

(57) 要約: 簡便な構成で酸化剤極に十分な酸素を供給できる液体燃料供給型燃料電池を提供すること。燃料極102と酸化剤極108とで固体高分子電解質膜114を挟んでなる電極-電解質接合体101を含む燃料電池100において、酸化剤極108を構成する酸化剤極側集電体110の表面に、酸素/窒素分離係数が1より大きい材料からなる分離膜330を貼設する。

- 
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 1

## 明細書

## 液体燃料供給型燃料電池

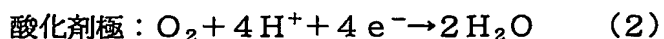
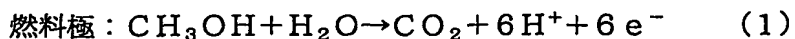
技術分野

本発明は、有機化合物を燃料として用いた液体燃料供給型燃料電池に関する。

従来技術

固体高分子型燃料電池はパーフルオロスルホン酸膜等の固体高分子電解質膜を電解質とし、この膜の両面に燃料極および酸化剤極を接合して構成され、燃料極に水素などの燃料、酸化剤極に酸素などの酸化剤を供給して電気化学反応により発電する装置である。近年はメタノールなどの有機化合物を燃料として用いる燃料電池の研究開発も盛んに行われている。これらの燃料電池には、有機化合物を水素ガスに改質してから燃料として使用するものや、ダイレクトメタノール型燃料電池に代表されるような、有機液体燃料を改質せずに燃料極に直接供給するものがある。中でも、後者の燃料電池は、メタノールなどの有機液体燃料を直接燃料極に供給する構造であるため、改質器のような装置を必要としない。そのため、電池の構成を簡単なものとすることができ、装置全体を小型化することが可能であるというメリットを有している。また、水素ガスや炭化水素ガス等の気体燃料と比較して、有機液体燃料は、安全性、携帯性の面で優れるという特徴も有している。そのため、こうした有機液体燃料を用いた燃料電池は、将来、携帯電話、ノート型パソコンおよびPDA (Personal Digital Assistant) などの小型携帯機器への搭載が期待されている。

ダイレクトメタノール型燃料電池における燃料極および酸化剤極では、それぞれ下記反応式(1)および(2)の電気化学反応が生じている。



燃料極および酸化剤極には、触媒物質が担持された炭素粒子と固体高分子電解質との混合体が設けられる。一般的に、この混合体は、燃料のガスの拡散層となるカーボンペーパーなどの電極基体上に塗布されて構成される。これら2つの電極により固体高分子

電解質膜を挟み、熱圧着することにより燃料電池が構成される。

この燃料電池において、燃料極に供給されたメタノールは、電極中の細孔を通過して触媒に達し、上記反応式（１）のように電子、水素イオンおよび二酸化炭素を生じる。電子は燃料極内の炭素粒子および固体電解質を通して外部回路へ導き出され、外部回路より酸化剤極に流れ込む。

一方、水素イオンは、燃料極中の固体高分子電解質および両電極間に配置された固体高分子電解質膜を通して酸化剤極に達する。この水素イオンは、酸化剤極に供給された酸素および外部回路より流れ込む電子と反応して上記反応式（２）に示すように水を生じる。この結果、外部回路では燃料極から酸化剤極へ向かって電子が流れ、電力が取り出される。

酸化剤極に供給される酸化剤としては、一般に空気中に含まれる酸素が利用される。この空気中の酸素分圧が高いほど、燃料電池の出力が向上することが知られている（非特許文献１）。酸素分圧を高めるために、酸素濃度を高くする酸素分離膜モジュールを燃料電池に備えることが提案されている（特許文献１）。しかし、このような燃料電池は当該酸素分離膜モジュールを設置するためのスペースを確保することが必要となるため、小型機器への搭載は困難を伴うこととなる。また、特許文献２には酸素富化膜を用いて酸素富化空気を燃料電池に供給する方法が示されている。しかし、当該酸素富化膜に関する具体的開示はなされていない。

[特許文献１]

特開２００１－２７６５５５号公報

[特許文献２]

特開平１－２１３９６５号公報

[非特許文献１]

大堺利行・加納健司・桑畑進著、「ベーシック電気化学」，第一版，株式会社化学同人，２０００年９月，p. ８７－９５

#### 発明が解決しようとする課題

このような事情に鑑み、本発明の目的は、簡便な構成で酸化剤極に十分な酸素を供給できる液体燃料供給型燃料電池を提供することにある。

### 発明の開示

上記課題を解決する本発明によれば、固体電解質膜と、その固体電解質膜の一方の面に配置された燃料極と、前記固体電解質膜の他方の面に配置された酸化剤極と、当該酸化剤極に空気を導くための流路と、を備えた液体燃料供給型燃料電池であって、前記酸化剤極と前記流路との間に、酸素／窒素分離係数が1より大きい材料を含む分離膜を設けたことを特徴とする液体燃料供給型燃料電池が提供される。

また本発明によれば、上記の液体燃料供給型燃料電池において、前記分離膜は、前記酸化剤極の表面を覆うようにして配設されたことを特徴とする液体燃料供給型燃料電池が提供される。

本発明における液体燃料供給型燃料電池とは、液体燃料を燃料極に直接供給しながら発電する燃料電池をいう。ダイレクトメタノール型燃料電池は、液体燃料供給型燃料電池の一形態である。ここで、本発明における酸素／窒素分離係数とは、酸素透過係数を $P_{O_2}$ 、窒素透過係数を $P_{N_2}$ としたとき、 $P_{O_2}/P_{N_2}$ で表される値である。酸素／窒素分離係数が1より大きい材料からなる分離膜は、窒素よりも酸素を通過させやすい性質を有する。

本発明の燃料電池は上記の分離膜を備えているため、酸素分圧の高められた空気が酸化剤極へ供給される。したがって、出力の高い燃料電池が実現する。また、本発明の燃料電池は、燃料電池本体以外のスペースを必要としない。そのため、小型機器などに装備する場合であっても、限られた空間を有効に活用することができる。

また本発明によれば、上記の液体燃料供給型燃料電池において、前記分離膜がポリシロキサン系高分子膜またはポリイミド系高分子膜であることを特徴とする液体燃料供給型燃料電池が提供される。

窒素よりも酸素を透過させやすい上記の材料を分離膜として選択することにより、燃料電池の出力を向上させることが可能となる。

また本発明によれば、上記の液体燃料供給型燃料電池において、前記分離膜がポリオルガノシロキサン系高分子膜であることを特徴とする液体燃料供給型燃料電池が提供される。

上記の高分子膜は、選択的に酸素を透過させる性質および水蒸気を透過させる性質と

を兼ね備える。したがって、酸化剤極に高濃度の酸素を供給しつつ、酸化剤極における過剰の水分を排出することが可能となるため、安定した発電が可能でかつ高出力な燃料電池が実現する。

また本発明によれば、上記の液体燃料供給型燃料電池において、前記分離膜は、酸素／窒素分離係数が2以上の材料を含むことを特徴とする液体燃料供給型燃料電池が提供される。

このようにすることにより、一層高出力の燃料電池を実現することができる。

また本発明によれば、上記の液体燃料供給型燃料電池において、前記分離膜を構成する材料の水蒸気透過係数が、 $0.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$  以上であることを特徴とする液体燃料供給型燃料電池が提供される。

このような分離膜を選択することにより、酸化剤極の水分が効果的に除かれる。その結果、酸化剤極における電極反応が効率的に進行するため、燃料電池の安定した発電に寄与することが可能となる。ここで、 $\text{cm}^3 (\text{STP})$  は1気圧、 $0^\circ\text{C}$ でのガス体積の意味である。

また本発明によれば、上記の液体燃料供給型燃料電池において、前記燃料極に供給される液体燃料がメタノールであることを特徴とする液体燃料供給型燃料電池が提供される。

携帯性・安全性を兼ね備えた燃料であるメタノールを使用する本発明の燃料電池は、携帯電話、ノートパソコン、PDA、各種カメラ、ナビゲーションシステム、ポータブル音楽再生プレーヤー等の小型携帯機器に好適に適用することができる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施の形態にかかる燃料電池の構成を示す模式図である。

図2は、本発明の実施の形態にかかる燃料電池の構成を示す模式図である。

なお、符号100は、燃料電池である。符号101は、電極—電解質接合体である。符号102は、燃料極である。符号104は、燃料極側集電体である。符号106は、燃料極側触媒層である。符号108は、酸化剤極である。符号110は、酸化剤極側集電体である。符号112は、酸化剤極側触媒層である。符号114は、固体高分子電解質膜である。符号120は、燃料極側セパレータである。符号122は、酸化剤極側セ

パレータである。符号１２４は、燃料である。符号１２６は、酸化剤である。符号３１０は、燃料用流路である。符号３１２は、酸化剤用流路である。符号３３０は、分離膜である。符号３３１は、接着剤である。

#### 発明を実施するための最良の形態

図１は、本実施の形態の燃料電池１００の断面図である。電極－電解質接合体１０１は、燃料極１０２、酸化剤極１０８および固体高分子電解質膜１１４からなる。燃料極１０２は、燃料極側集電体１０４および燃料極側触媒層１０６から構成される。酸化剤極１０８は、酸化剤極側集電体１１０および酸化剤極側触媒層１１２から構成される。燃料極側集電体１０４および酸化剤極側集電体１１０はそれぞれ図示されない多数の細孔を有している。酸化剤極側集電体１１０の面のうち、酸化剤極側触媒層１１２が設けられている面と異なる面には分離膜３３０が設けられている。

複数の電極－電解質接合体１０１および分離膜３３０は、燃料極側セパレータ１２０および酸化剤極側セパレータ１２２を挟んで積層され、電氣的に接続されて燃料電池スタックを構成する。燃料極側セパレータ１２０と燃料極側集電体１０４との間には、燃料１２４が流通する燃料用流路３１０が設けられる。また、酸化剤極側セパレータ１２２と燃料極側集電体１０４との間には、酸化剤１２６が流通する酸化剤用流路３１２が設けられる。

以上の燃料電池１００において、電極－電解質接合体１０１の燃料極１０２には、燃料用流路３１０を通じて燃料１２４が供給される。燃料１２４は、燃料極側集電体１０４の細孔を通過して燃料極側触媒層１０６に到達し、上記反応式（１）の反応に供される。その結果、水素イオン、電子および二酸化炭素を生じる。水素イオンは固体高分子電解質膜１１４を通過して酸化剤極１０８へ移動する。また、電子は、燃料極側集電体１０４および外部回路を経由して酸化剤極１０８へ移動する。

一方、電極－電解質接合体１０１の酸化剤極１０８には、酸化剤用流路３１２および分離膜３３０を通じて空気などの酸化剤１２６が供給される。酸化剤１２６に含まれる酸素と、上記のように燃料極１０２で生成して酸化剤極１０８へ移動してきた水素イオンおよび電子が上記反応式（２）のように反応して水を生成する。こうして、燃料極から酸化剤極へ向かって外部回路に電子が流れるため、電力が得られる。

## 6

ここで分離膜330は、酸素を通過させやすく、かつ窒素分子を通過させにくい性質を有する膜を用いる。こうすることにより、酸化剤用流路312中に導かれた酸化剤126が分離膜330を通過することによって、酸化剤126中の酸素濃度が高まる。その結果、燃料電池100の出力が向上することとなる。分離膜330としては、酸素／窒素分離係数は1を越えるものを使用するが、2以上であるものが好ましい。

上記のような条件を満たす膜としては、例えばポリシロキサン系高分子膜、ポリイミド系高分子膜などが挙げられる。ポリシロキサン系高分子としては、例えばダウ・コーニング社製のSilastic（登録商標）やバイエル社製のSilopren（登録商標）などのポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリジフェニルシロキサンなどのポリオルガノシロキサン系高分子が例示される。これらの材料を公知の方法、例えばゾルーゲル法、乾湿式成膜法、液面成膜法、ポリマー溶液コーティング法などにより成膜する。また、上記材料に他の材料、例えばフッ素系材料を混合してハイブリッド膜としてもよい。こうすることにより、機械的強度に優れる分離膜330を得ることができる。また、ポリイミド系高分子膜としては、例えば東レ・デュポン社製のカプトン（登録商標）、宇部興産社のユーピレックス（登録商標）などを使用することができる。

分離膜330の膜厚に関しては、選択的に酸素を透過させるために0.01  $\mu\text{m}$ 以上とすることが好ましく、0.1  $\mu\text{m}$ 以上とする方がより好ましい。一方、上限に関しては、酸化剤126の適度な通過効率を保つために1  $\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。

なお、ポリシロキサン系高分子膜は、膜厚が薄いと強度が不足する場合がある。このようなときには、強度を補うために、例えばポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系材料からなる多孔質膜上にポリシロキサン系高分子を塗布することにより分離膜330を作製することができる。

液体燃料供給型燃料電池においては、燃料として有機化合物の水溶液を用いるため、燃料極102側から酸化剤極108側へと多量の水分が移動する。加えて、酸化剤極108側では上記反応式（2）のように水分子が生成する。このため、酸化剤極108側ではこうした水分をセル系外へ排除することが必要である。したがって、分離膜330は水分子を透過させやすい性質を併有することが好ましい。ここで、表1に酸素／窒素分離係数が1を越える材料についての酸素、窒素および水蒸気の透過係数を示した。



[表 1]

	透過係数 ( $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ )		
	酸素	窒素	水蒸気
ポリシロキサン系	$6 \times 10^{-8}$	$3 \times 10^{-8}$	$4 \times 10^{-8}$
ポリイミド系	$1 \times 10^{-11}$	$< 1 \times 10^{-11}$	$6 \times 10^{-8}$
ポリフォスファゼン系	$1 \times 10^{-8}$	$5 \times 10^{-9}$	$2 \sim 3 \times 10^{-9}$

上記した範囲の膜厚を有する分離膜 330 の場合、以下の理由により、その材料の水蒸気透過係数  $P_w$  は下記の式 (1) を満たすことが好ましい。

$$P_w \geq 0.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg} \quad (1)$$

携帯機器に必要とされる電流は概ね 500 mA であり、この電流値を確保するためには酸化剤極から水蒸気が  $6 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$  以上の透過速度が必要となる。

ここで、分離膜単位面積あたりの水蒸気の透過量を  $Q_w$ 、分離膜の両面の圧力差を  $\Delta p$ 、分離膜の膜厚を  $t$  としたとき、以下の式 (2) が成り立つ。

$$Q_w = P_w \cdot \Delta p / t \quad (2)$$

携帯機器向けの燃料電池では、送風機等により空気を送るため、 $\Delta p$  値は約 0.1 気圧程度である。また、水蒸気の透過速度は  $P_w / t$  で表すことができる。

したがって、 $P_w / t \geq 6 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$  を確保するためには、 $t = 1 \mu\text{m}$  の場合、 $P_w \geq 0.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 、すなわち式 (1) を満たすことが必要となる。表 1 を参照すると、式 (1) を満足する材料はポリシロキサン系のみである。したがって、こうした観点からはポリシロキサン系高分子を選択することが好ましい。

空気中に含まれる酸素濃度は約 21 体積％であるが、上記のような分離膜 330 を用いることにより 40 体積％程度まで酸素濃度を高めることが可能である。

固体高分子電解質膜 114 は、燃料極 102 と酸化剤極 108 を隔てるとともに、両者の間で水素イオンを移動させる役割を有する。このため、固体高分子電解質膜 114 は、水素イオンの導電性が高い膜であることが好ましい。また、化学的に安定であって機械的強度が高いことが好ましい。固体高分子電解質膜 114 を構成する材料としては、スルホン基、リン酸基、ホスホン基、ホスフィン基などの強酸基や、カルボキシル基などの弱酸基などの極性基を有する有機高分子が好ましく用いられる。

燃料極側集電体 104 および酸化剤極側集電体 110 としては、カーボンペーパー、カーボンの成形体、カーボンの焼結体、焼結金属、発泡金属などの多孔性基体を用いることができる。燃料極側集電体 104 の表面に、親水性コート材あるいは疎水性コート材による表面処理を行ってもよい。

燃料極 102 の触媒としては、白金、白金とルテニウム、金、レニウムなどとの合金、ロジウム、パラジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、レニウム、金、銀、ニッケル、コバルト、リチウム、ランタン、ストロンチウム、イットリウムなどが例示される。一方、酸化剤極 108 の触媒としては、燃料極 102 の触媒と同様のものが用いることができ、上記例示物質を使用することができる。なお、燃料極 102 および酸化剤極 108 の触媒は同じものを用いても異なるものを用いてもよい。

また、触媒を担持する炭素粒子としては、アセチレンブラック（デンカブラック（登録商標、電気化学工業社製）、XC72（Vulcan社製）など）、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーンなどが例示される。炭素粒子の粒径は、例えば、0.01～0.1  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.02～0.06  $\mu\text{m}$ とする。

本実施形態に係る燃料電池の燃料としては、例えばメタノール、エタノール、ジメチルエーテルなどの有機液体燃料を用いることができる。

本実施の形態の燃料電池 100 の作製方法は特に制限がないが、例えば以下のようにして作製することができる。

まず炭素粒子へ触媒を担持する。この工程は、一般的に用いられている含浸法によって行うことができる。次に触媒を担持させた炭素粒子と、例えばナフィオン（登録商標、デュポン社製）のような固体高分子電解質粒子を溶媒に分散させ、ペースト状とした後、これを基体に塗布、乾燥させることによって触媒層を得ることができる。ペーストを塗布した後、使用するフッ素樹脂に応じた加熱温度および加熱時間で加熱し、燃料極 102 または酸化剤極 108 が作製される。

固体高分子電解質膜 114 は、用いる材料に応じて適宜な方法で作製できる。例えば、有機高分子材料を溶媒に溶解ないし分散した液体を、ポリテトラフルオロエチレン等の剥離性シート等の上にキャストして乾燥させることにより得られる。

以上のようにして作製した固体高分子電解質膜 114 を、燃料極 102 および酸化剤極 108 で挟み、ホットプレスし、電極—電解質接合体を得る。このとき、両電極の触

媒が設けられた面と固体高分子電解質膜 114 とが接するようにする。

分離膜 330 と酸化剤極側集電体 110 とは、例えば合成ゴム系、塩化ビニール系、エポキシ系、ウレタン系接着剤など接合することができる。ここで、分離膜 330 の表面すべてに接着剤を塗布してしまうと、分離膜 330 の酸素透過能が低下あるいは損なわれてしまう。そこで、接着剤は酸化剤極側集電体 110 の表面に塗布する。酸化剤極側集電体 110 は多孔性部材であるので、図 2 に示されるようにその表面は平滑ではなく、凹凸を有している。そのため、接着剤を酸化剤極側集電体 110 の表面に塗布することにより、図 2 に示されるように分離膜 330 の表面に接着剤 331 が付着しない領域を確保しつつ、分離膜 330 と酸化剤極側集電体 110 とを固定することができる。したがって、分離膜 330 の酸素透過性を確保することができる。

また、接着剤を使用せず、分離膜 330 を加熱して熱融着により分離膜 330 と酸化剤極側集電体 110 とを固定することもできる。

本実施の形態では、分離膜 330 は図 1 のように集電体に隣接して設けた構成について説明したが、これに限られない。例えば、酸化剤用流路 312 の始点付近において、流路を塞ぐようにして分離膜を設け、酸化剤用流路 312 に流入する酸化剤 126 中の酸素濃度を高めることもできる。

#### (実施例 1)

以下、図 1 を参照して、本実施例について説明する。本実施例は、ポリジメチルシロキサンからなる分離膜 330 を酸化剤極 108 に配した燃料電池である。

図 1 における燃料極側触媒層 106 および酸化剤極側触媒層 112 中に含まれる触媒として、炭素微粒子（デンカブラック；電気化学社製）に粒子径 3～5 nm の白金（Pt）－ルテニウム（Ru）合金を重量比で 50% 担持させた触媒担持炭素微粒子を使用した。なお、合金組成は 50 at% Ru で、合金と炭素微粉末の重量比は 1：1 とした。この触媒担持炭素微粒子 1 g にアルドリッチ・ケミカル社製 5 wt% ナフィオン溶液 18 ml を加え、50℃にて 3 時間超音波混合機で攪拌し触媒ペーストとした。このペーストを、ポリテトラフルオロエチレンで撥水処理されたカーボンペーパー（東レ製：TGPH-120）上にスクリーン印刷法で 2 mg/cm<sup>2</sup> 塗布し、120℃で乾燥させて燃料極 102 および酸化剤極 108 とした。

次に、1 枚の固体高分子電解質膜 114（デュポン社製ナフィオン（登録商標）、膜厚

## 10

150  $\mu\text{m}$ ) に対し、上記で得た燃料極102および酸化剤極108を120℃で熱圧着して単位セルを作製した。

酸化剤極側集電体110の表面に合成ゴム系接着剤を塗布し、分離膜330を塗布面に配して酸化剤極側集電体110と分離膜330とを接着した。分離膜330の材料はダウ・コーニング社製のSilastic（登録商標）であり、分離膜330の膜厚は0.1  $\mu\text{m}$ とした。

セルの燃料極に10%メタノール水溶液を2ml/分で供給したところ、開放電圧0.9V、短絡電流0.30 A/cm<sup>2</sup>が観測された。

（実施例2）

本実施例は、ポリイミド系材料からなる分離膜330を酸化剤極108に配した燃料電池である。分離膜330としては、東レ・デュポン社製のカプトン（登録商標、厚さ7.5  $\mu\text{m}$ ）を使用した。その他の構成は実施例1の燃料電池と同様とした。

セルの燃料極に10%メタノール水溶液を2ml/分で供給したところ、開放電圧0.9V、短絡電流0.25 A/cm<sup>2</sup>が観測された。

（比較例）

本比較例の燃料電池は、上記実施例の燃料電池から分離膜330を除いた構成であり、その他の構成は実施例と同様とした。この燃料電池の燃料極に10%メタノール水溶液を2ml/分で供給したところ、開放電圧0.8V、短絡電流0.10 A/cm<sup>2</sup>が観測された。

実施例1、2および比較例にかかる燃料電池の上記データより、実施例の燃料電池の出力特性は比較例の燃料電池よりのそれよりも優れることが明らかとなった。実施例の燃料電池においては、分離膜330により、酸素濃度の高い酸化剤が供給されるためと考えられる。特に、実施例1の燃料電池は比較例の燃料電池の1.5倍の出力を示した。これは、ポリシロキサン系材料からなる分離膜330を備えたことにより、高濃度の酸素を含む空気が酸化剤極に供給されるとともに、酸化剤極から過剰の水分が効率良く除去される結果、酸化剤極における化学反応がより円滑に進行することによると考えられる。

産業上の利用可能性

## 11

以上説明したように本発明によれば、酸素／窒素分離係数が1より大きい材料からなる分離膜を設けることにより、酸化剤極に十分な酸素を供給できる液体燃料供給型燃料電池を提供することが可能となる。

## 請求の範囲

1. 固体電解質膜と、その固体電解質膜の一方の面に配置された燃料極と、前記固体電解質膜の他方の面に配置された酸化剤極と、当該酸化剤極に空気を導くための流路と、を備えた液体燃料供給型燃料電池であって、前記酸化剤極と前記流路との間に、酸素／窒素分離係数が1より大きい材料を含む分離膜を設けたことを特徴とする液体燃料供給型燃料電池。

2. 請求項1に記載の液体燃料供給型燃料電池において、前記分離膜は、前記酸化剤極の表面を覆うようにして配設されたことを特徴とする液体燃料供給型燃料電池。

3. 請求項1または2に記載の液体燃料供給型燃料電池において、前記分離膜がポリシロキサン系高分子膜またはポリイミド系高分子膜であることを特徴とする液体燃料供給型燃料電池。

4. 請求項1または2に記載の液体燃料供給型燃料電池において、前記分離膜がポリオルガノシロキサン系高分子膜であることを特徴とする液体燃料供給型燃料電池。

5. 請求項1乃至4いずれかに記載の液体燃料供給型燃料電池において、前記分離膜は、酸素／窒素分離係数が2以上の材料を含むことを特徴とする液体燃料供給型燃料電池。

6. 請求項1乃至5いずれかに記載の液体燃料供給型燃料電池において、前記分離膜を構成する材料の水蒸気透過係数が、 $0.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$  以上であることを特徴とする液体燃料供給型燃料電池。

7. 請求項1乃至6いずれかに記載の液体燃料供給型燃料電池において、前記燃料極に供給される液体燃料がメタノールであることを特徴とする液体燃料供給型燃料電池。

## 13

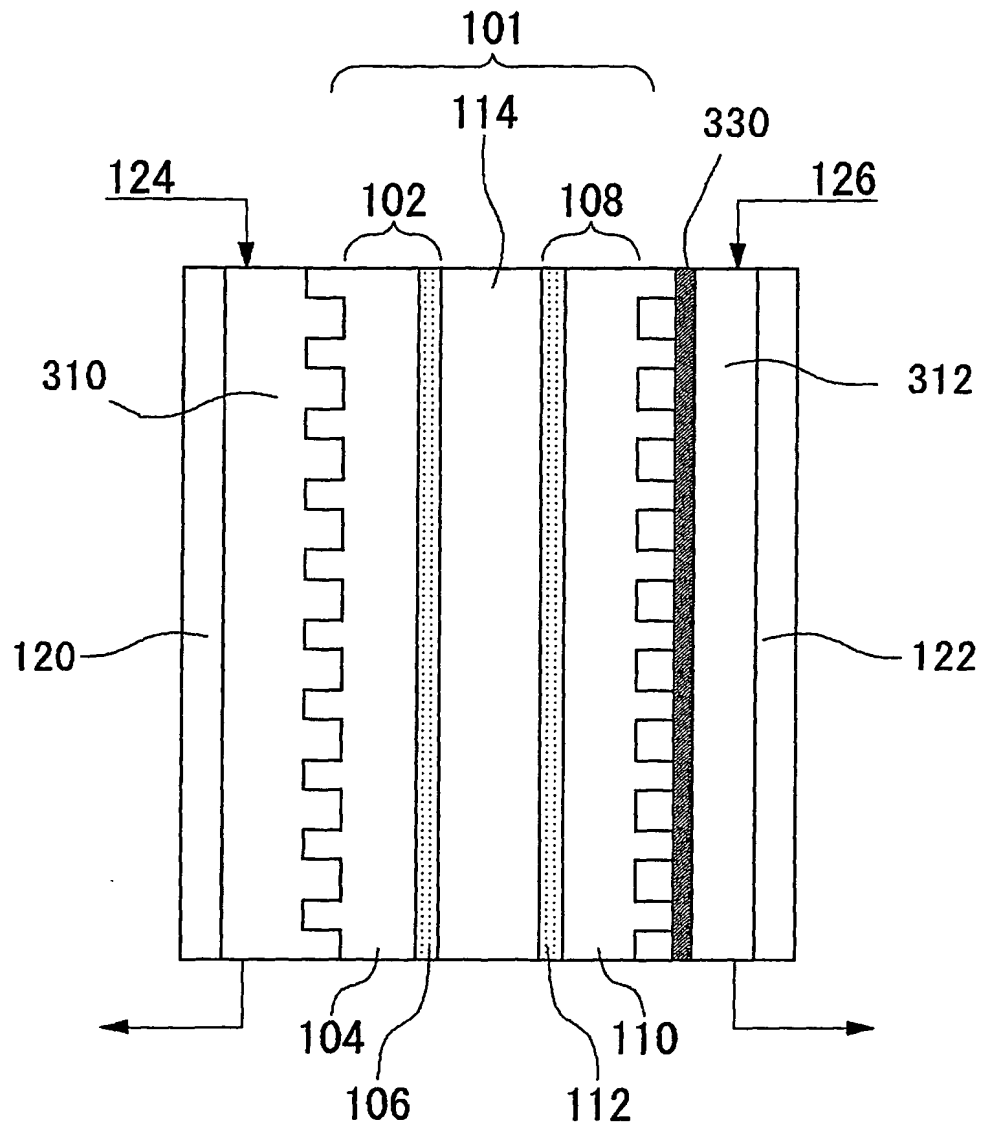
## 要約書

簡便な構成で酸化剤極に十分な酸素を供給できる液体燃料供給型燃料電池を提供すること。

燃料極 102 と酸化剤極 108 とで固体高分子電解質膜 114 を挟んでなる電極－電解質接合体 101 を含む燃料電池 100 において、酸化剤極 108 を構成する酸化剤極側集電体 110 の表面に、酸素／窒素分離係数が 1 より大きい材料からなる分離膜 330 を貼設する。

1/2

図 1

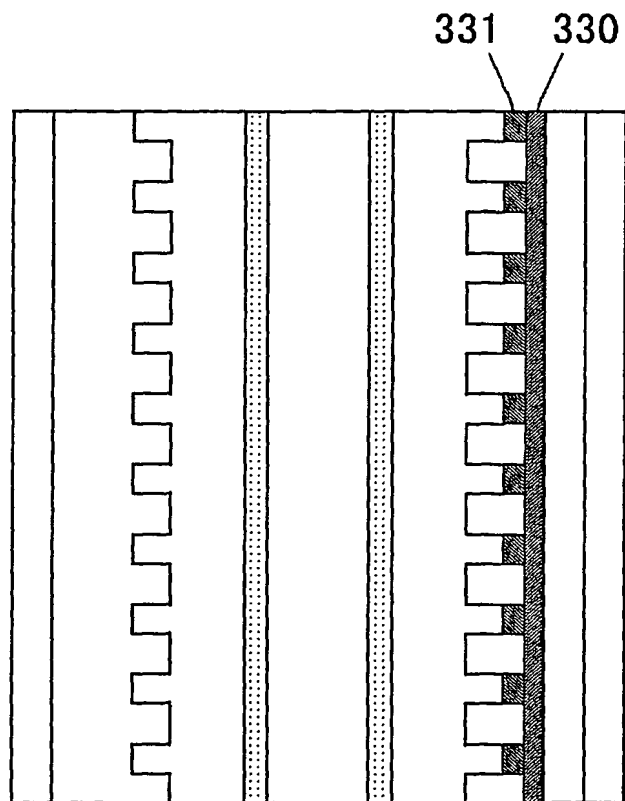


100



2/2

図 2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/11984

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M8/06, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M8/06, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 60-23977 A (Hitachi, Ltd.), 06 February, 1985 (06.02.85), Full text (Family: none)	1-2, 5-7 3-4
X Y	JP 3-216963 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 24 September, 1991 (24.09.91), Full text (Family: none)	1-3, 5-7 3-4
X Y	JP 4-206160 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 28 July, 1992 (28.07.92), Full text (Family: none)	1-2, 5-7 3-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search  
23 December, 2003 (23.12.03)

Date of mailing of the international search report  
27 January, 2004 (27.01.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11984

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 63-236516 A (NOK Kabushiki Kaisha), 03 October, 1988 (03.10.88), Page 1, lower right column, lines 5 to 10 (Family: none)	4
A	JP 7-302609 A (Toshiba Corp.), 14 November, 1995 (14.11.95), (Family: none)	1-7
A	JP 6-140067 A (Toshiba Corp.), 20 May, 1994 (20.05.94), (Family: none)	1-7
A	JP 4-33269 A (Mitsubishi Electric Corp.), 04 February, 1992 (04.02.92), (Family: none)	1-7

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> H01M 8/06, H01M 8/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> H01M 8/06, H01M 8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 60-23977 A (株式会社日立製作所) 1985. 02. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-2, 5-7 3-4
X Y	J P 3-216963 A (日本電信電話株式会社) 1991. 09. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 5-7 3-4
X Y	J P 4-206160 A (三菱重工業株式会社) 1992. 07. 28, 全文 (ファミリーなし)	1-2, 5-7 3-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 12. 2003

国際調査報告の発送日

27. 1. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 賢一

4X

9062

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 63-236516 A (エヌオーケー株式会社) 1988. 10. 03, 第1頁右下欄5-10行 (ファミリーなし)	4
A	J P 7-302609 A (株式会社東芝) 1995. 11. 14 (ファミリーなし)	1-7
A	J P 6-140067 A (株式会社東芝) 1994. 05. 20 (ファミリーなし)	1-7
A	J P 4-33269 A (三菱電機株式会社) 1992. 02. 04 (ファミリーなし)	1-7